

# Die automatisierte Röntgen-Strukturbestimmung als analytische Methode

Von Carl Krüger<sup>[\*]</sup>

## 1. Einleitung

Die Röntgen-Strukturanalyse, auch komplizierter chemischer Verbindungen, nahm in den letzten Jahren aus mehreren Gründen einen Aufschwung, die sie nunmehr geeignet erscheinen läßt, als modernes Analysenverfahren dem präparativ arbeitenden Chemiker wertvolle Dienste zu erweisen. Die Hauptgründe für diese Entwicklung sind technischer Art: Erstens stehen die zur rechenzeit-intensiven Auswertung der umfangreichen Meßdatensätze benötigten Großrechner der dritten Generation samt den zugehörigen Programmen mehr und mehr zur Verfügung, zweitens bietet die Geräteindustrie die zur Datenerfassung benötigten, schnell arbeitenden, automatischen Diffraktometer an. Eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse zur Aufklärung der exakten Struktur einer chemischen Verbindung gliedert sich daher dem Arbeitsablauf nach in zwei Teile:

1. Vermessen von Lage und Intensität einer großen Anzahl Daten eines beugenden Einkristalls, und
2. Auswerten dieser Daten und anschließende Strukturfindung bis hin zum Zeichnen des Moleküls und des Inhaltes einer Elementarzelle des Kristalls.

Im ersten Teil dieses Fortschrittberichtes werden dementsprechend Merkmale unseres automatischen Diffraktometer-Systems beschrieben, während im zweiten Teil die von uns bevorzugt angewendeten Rechenmethoden zur Lösung von Strukturproblemen dargestellt werden. Auf noch nicht befriedigend gelöste Probleme wird dabei hingewiesen. Besonders betont sei vorab, daß es sich bei dem hier beschriebenen Arbeitssystem nicht um die einzig mögliche Organisationsform eines Röntgen-Diffraktionslabors handelt, sondern vielmehr um die, welche sich unter Berücksichtigung der Betriebsweise der vorhandenen Computer als optimal erwiesen hat.

## 2. Vollautomatische Einkristall-Diffraktometer

Konstruktion wie auch Betriebsweise moderner Einkristall-Diffraktometer sind bereits ausführlich beschrieben worden<sup>[1]</sup>. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß ein auf einem Träger montierter Einkristall, der in jeder Dimension 0.1 bis 0.6 mm mißt, in einem möglichst homogenen und monochromatischen Röntgenstrahl nach *Bragg* in eine definierte, reflektierende Position gebracht und die sich ergebende integrale Intensität einer Reflexion mit einem Zählrohr registriert wird. Im Verlauf einer Analyse durchschnittlicher Schwierigkeit werden mehrere tausend Einstellungen des Kristalls und somit Intensitätsmessungen benötigt.

Die meisten der gängigen Instrumente verwenden zur Einstellung der reflektierenden Netzebene die Euler-Wiege,

mit der der Kristall durch Bewegung um drei oder vier Achsen in beliebige Rotationslagen gebracht werden kann. Frühe Geräte führten diese Bewegungen mit Hilfe lochstreifen-gesteuerter Schrittmotoren aus. Diese Technik setzte voraus, daß zur Erstellung der Steuerlochstreifen ein Rechner zur Verfügung stand. Etwaigen Änderungen der Meßparameter während der Messung (z. B. durch Dejustierung des Kristalls) konnte nur umständlich durch Herstellung eines neuen Steuerstreifens Rechnung getragen werden. Diese und andere Aufgaben können flexibler von einem Prozeßrechner automatisch ausgeführt werden.

Prinzipiell kann diese Steuerung auch von einem Time-Sharing-Großrechner im On-line-Betrieb durchgeführt werden. Die Programmierbarkeit der Steuervorgänge in einem höheren Sprachniveau (FORTRAN etc.), schneller Programmwechsel und direkte Meßdatenübergabe auf externe Speicher des Großrechners wären Vorteile. Als Alternative bietet sich die unabhängige Verwendung eines kleineren Prozeßrechners („dedicated computer“) an (Vor- und Nachteile beider Systeme siehe<sup>[2]</sup>).

Für lange dauernde Experimente, die zugleich einen relativ hohen rechnerischen Aufwand zur Rücksteuerung benötigen, erscheint uns danach die Verwendung eines Kleinrechners angezeigt, der von Wartung und Ausfallzeiten eines naturgemäß störanfälligeren Großrechners unab-

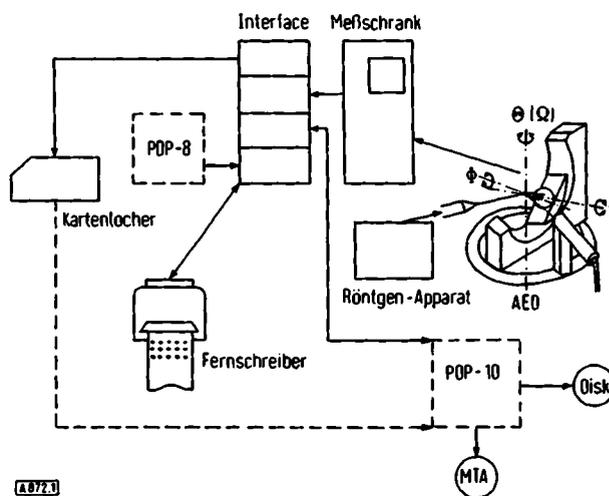


Abb. 1. Aufbau unseres Diffraktometersystems aus einem Röntgen-Apparat Kristalloflex 4, einem automatischen Vierkreisdiffraktometer AED (Hoppe-Siemens), Interface, Kleinrechner PDP-8 und Anschluß an den Großrechner PDP-10. Weitere Einzelheiten s. Text.

hängig ist. Dabei ist es sinnvoll, diesen kleinen Prozeßrechner zum schnellen Daten- und vor allen Dingen Programmtransfer an einen Großrechner anzuschließen. Damit werden die externen Speicher eines Großrechners zugänglich; trotzdem wird eine gewisse Unabhängigkeit des datenerfassenden Systems gewahrt. Abbildung 1 zeigt den Aufbau unseres Diffraktometersystems.

[\*] Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Ein automatisches Vierkreisdiffraktometer<sup>[1]</sup> AED (Hoppe-Siemens)<sup>[3]</sup> wird von einem Kleinrechner PDP-8 (12 bit Wortlänge, 4 K Kernspeicher, 32  $\mu$ s Cyclusstzeit) über ein Interface gesteuert. Angeschlossen ist weiterhin ein Kartenlocher IBM 026. Die anfallenden Meßdaten oder auch berechnete Parameter können somit auf Lochkarten festgehalten werden. Gleichzeitig kann über ein weiteres Zwischenglied über einen Fernschreiber (ASR 35) mit dem Großrechnersystem Verbindung aufgenommen werden. Wesentlich ist die Verbindung zwischen Klein- und Großrechner. Aus mehreren technischen Gründen wählten wir hierzu als einfachsten Weg den Anschluß des Kleinrechners als Pseudofernschreiber an den Großrechner, wobei, durch Programm steuerbar, verschieden hohe Daten-Transfergeschwindigkeiten wählbar sind<sup>[4][\*\*]</sup>.

Diese Anschlußform setzt keine Änderung des Betriebssystems des Großrechners voraus. Die normale Datentransfergeschwindigkeit erlaubt es, das System als normale Time-Sharing-Station zu benutzen; Meßprogramme oder Daten können jedoch auf Wunsch ungefähr zehnmal schneller transferiert werden. Dem Experimentator stehen somit am Arbeitsplatz die Vorteile beider Systeme zur Verfügung.

Als optimal hat sich erwiesen, Meßprogramme des Prozeßrechners auf externen Einheiten des Großrechners binär zu speichern und auf Wunsch zu laden. Die Programmwechselzeit beträgt dann ungefähr 2 Minuten. Vom gleichen Fernschreiber aus können jedoch auch Programme im Großrechner gestartet werden, die zur Ausführung des Experimentes am Diffraktometer benötigte Daten direkt liefern, etwa Fehlerrechnungen für Zelldimensionen oder Generierung von Miller-Indices mit den zugehörigen Motor-Fahrstrecken.

Abbildung 2 gibt eine Übersicht über den Arbeitsablauf bei einer routinemäßigen Strukturanalyse<sup>[5]</sup>.

Nach Auswahl eines Kristalls unter dem Polarisationsmikroskop wird dieser, eventuell unter Schutzgas in Lindemann-Glaskapillaren, auf einem Goniometerkopf montiert, optisch justiert und zentriert. Die Bestimmung grober Zelldaten und der Raumgruppe erfolgt aus den sich anschließenden photographischen Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen, die gleichzeitig Aussagen über die Kristallqualität und eventuell Molekülsymmetrie zulassen. Kristall und Kristallträger werden nun zum automatischen Diffraktometer transferiert, dessen Stellfunktionen zum Justieren und Zentrieren des Kristalls rechnergesteuert erfolgen.

Der Kristall wird mit einigen Tests ( $\Omega$ -Scans,  $\Phi$ -Scans) nochmals auf seine Eignung zur Datensammlung untersucht, danach werden die genauen Lagen der Beugungswinkel einiger (ca. 50) hochindizierter Reflexe festgestellt, wobei der mit einer Schlitzblende versehene Szintillationszähler rechnergesteuert schrittweise die Reflexprofile abtastet und die Lage der Maxima exakt feststellt. Die Meß-

[\*] Im Prinzip eignen sich sämtliche auf dem Markt befindliche kleinrechnergesteuerten Diffraktometer für die hier beschriebene Betriebsweise.

[\*\*] Alternativ hierzu wären zum Steuern des Diffraktometers Kleinrechnersysteme mit erweitertem Kernspeicher (8 K) oder schneller Platteneinheit einsetzbar. Diese Versionen sind relativ preiswert, nicht jedoch im Vergleich zu unserem System.

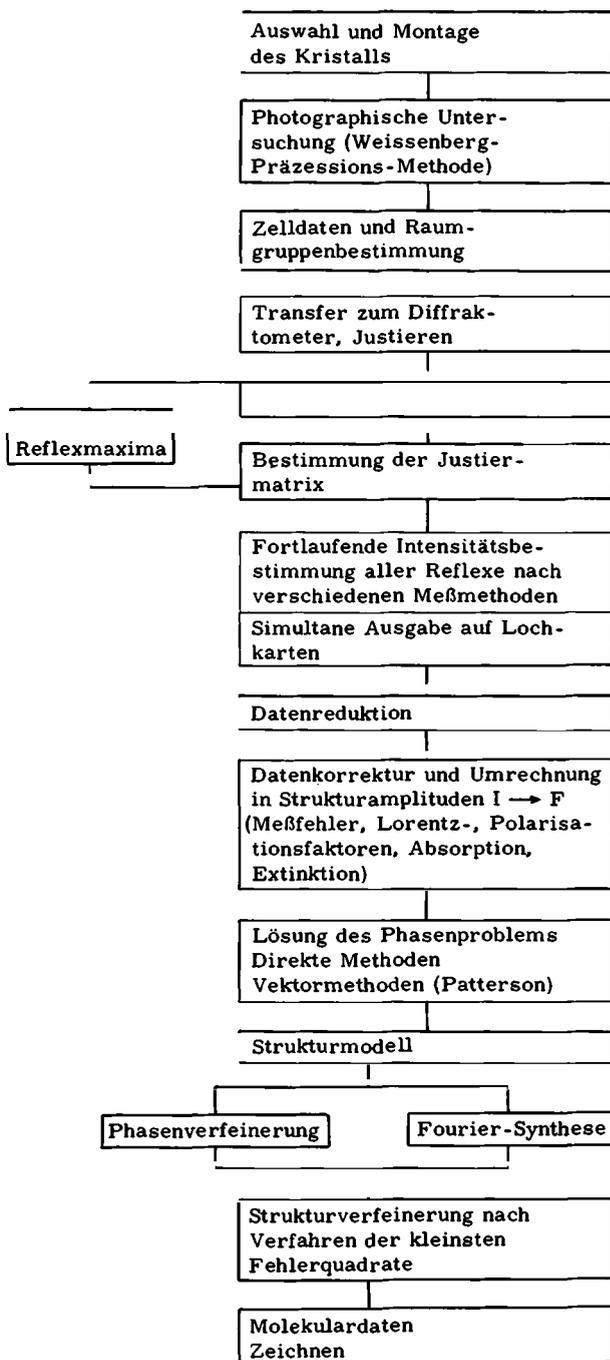


Abb. 2. Ablauf einer routinemäßigen, automatischen Röntgen-Strukturanalyse.

werte werden einer Fehlerrechnung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate unterworfen. Die auf diese Weise gewonnenen genauen Bestimmungsdaten der Elementarzelle ( $\pm 0.001 \text{ \AA}$ ) werden zur exakten Lagebestimmung und Zentrierung im Zähler bei der sich anschließenden Bestimmung der Intensität der Reflexe benötigt.

Für die beschriebene Verfahrensweise stehen eine Reihe von Programmen sowohl für den Klein- als auch Großrechner zur Verfügung, die wechselweise vom Fernschreiber aus aufgerufen und benutzt werden. An dieser Stelle bietet uns das Zusammenspiel mehrerer Rechensysteme besondere Zeitersparnis.

Alternativ zum gezielten Aufsuchen einzelner Reflexe steht ein Prozeßrechnerprogramm zur Verfügung, welches inner-

halb bestimmter Grenzen die optimalen Winkellagen vorgegebener Reflexe aufsucht und registriert. Nach unseren Erfahrungen ist der ersteren Arbeitsweise der Vorzug zu geben.

Das sich anschließende eigentliche Meßprogramm des Prozeßrechners generiert fortlaufend in eingegebenen Grenzen die Miller-Indices gewünschter Reflexe, wobei durch die jeweilige Molekülanordnung bedingt (Raumgruppe) systematisch abwesende Reflexe übergangen werden können.

Jeder Reflex wird durch entsprechende Bewegungen der Euler-Wiege im Zähler zentriert und seine integrale Intensität durch Abtasten in einem Winkelkreis bestimmt. Pro Reflex werden so fünf Meßwerte erzeugt, wovon zwei auf Untergrundintensitätsmessungen neben den Flanken der Signale entfallen (S-Wert-Messungen)<sup>[6]</sup>.

Weiterhin steht ein Rechnerprogramm zur Verfügung, wobei nach dem Differenzfilterverfahren gearbeitet werden kann. Hierbei wird der Reflex zweimal, jeweils mit einem anderen Filter zur Ausblendung der weißen Röntgen-Strahlung im Primärstrahl, abgetastet.

Besonderheiten der einzelnen Meßprogramme sind noch folgende: Die Abtastbreite der Reflexe kann als Funktion der Breite der Reflexe beim jeweiligen Streuwinkel vom Rechner gesteuert werden, wodurch sich die Gesamtmeßzeit erheblich reduzieren läßt. Weiterhin werden bei sehr intensiven Reflexen automatisch Schwächungsfilter in den Primär-Röntgenstrahl eingefahren und das Ergebnis der jeweiligen Messung mit einer entsprechenden Kennziffer versehen. Nach einem bestimmten Zyklus (etwa 20 Reflexe) wird ein vorher bestimmter Monitorreflex angefahren und die Justierung (oder eventuell die Zersetzung) des Kristalls durch Messung mit einem Blendensystem überprüft. Fehler werden gemeldet. Die Ausgabe der so gemessenen Daten sowie der eingestellten Diffraktometerparameter werden jeweils für einen Reflex auf dem angeschlossenen Fernschreiber ausgegeben und in unserem System auf einer Lochkarte festgehalten. Zur weiteren Strukturanalyse dienen Off-line-Rechnungen auf dem Großrechner.

### 3. Strukturfindung

Der Datenerfassung schließt sich die Auswertung der Meßergebnisse an. Unser Programm zu diesem Zweck<sup>[7]</sup> wertet die fünf Messungen jeden Reflexes aus, stellt fehlerhafte Messungen und deren Ursache fest, skaliert die Messungen auf den anfangs gemessenen Monitorreflex und beschreibt, wie auch alle im folgenden erwähnten Programme, ein Magnetband, welches als Eingabe für die eigentliche Datenreduktion dient. Hierin erfolgt die Korrektur der gemessenen Intensitäten (I) auf Lorentz- und Polarisationsfaktoren, Absorption (und eventuell Extinktion) und Umrechnung in die eigentlich benötigten Amplituden (Strukturfaktoren F)<sup>[8]</sup>.

Das eigentliche und wesentliche verbliebene Problem der Kristallstrukturanalyse ist die Rekonstruktion der Elektronendichte-Verteilung innerhalb einer Elementarzelle, d. h. die Berechnung der die Geometrie und Schwingungseigenschaften eines Moleküls bestimmenden Parameter.

Aus den gemessenen Amplituden (Strukturfaktoren (F)) und den zugehörigen Phasen läßt sich diese Rekonstruktion mit Fourier-Methoden relativ einfach durchführen. Die dazu benötigten Phasenwinkel (in zentrosymmetrischen Raumgruppen können diese den Wert 0 und  $\pi$  annehmen) sind aber unbekannt und nicht meßbar.

Der weitere rechnerische Ablauf einer Strukturanalyse erfordert drei Abschnitte:

1. Lösung des Phasenproblems durch Auffinden von Teilen des Moleküls in der Elementarzelle nach rechnerischen Methoden
2. Rekonstruktion des gesamten Moleküls
3. Genaue Anpassung der Molekülparameter an die Meßdaten.

Zur praktischen Lösung des Phasenproblems werden momentan mit Erfolg die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 besprochenen Methoden verwendet.

#### 3.1. Schweratom-Verfahren

Hierbei wird ausgenutzt, daß sich aufgrund der beugenden hohen Elektronendichte die Lage eines Schweratoms im Raum mit Vektor-(Patterson-)Methoden unter Verwendung der quadrierten Amplituden ( $F^2$ ) und somit ohne Kenntnis der zugehörigen Phasen relativ leicht ermitteln läßt. Ein Teil der benötigten Phasen wird dabei richtig bestimmt, so daß eine Fourier-Synthese ein Molekülmodell mehr oder weniger vollständig liefert.

Zu gleichen Ergebnissen gelangt die Faltmolekül-Methode<sup>[9]</sup>. Hierbei wird die Geometrie eines bekannten Molekülteiles (z. B. eines oder mehrerer Benzolringe) in das von ihnen generierte Vektorbild optimal eingepaßt und die so gewonnene Phasierung durch diese Molekülteile dann als „Pseudo-Schweratom“ weiter verwendet.

#### 3.2. Direkte Methoden

Unter direkten Methoden versteht man Strukturlösungsverfahren<sup>[10]</sup>, die ohne Umweg über Phasierung durch Schweratome etc. direkt die den Strukturfaktoren zugehörigen Phasen und somit unmittelbar Strukturvorschläge liefern. Diese Verfahren nutzen gewisse statistische Beziehungen der Phasen untereinander aus (Tripelproduktbeziehung). Für zentrosymmetrische Raumgruppen existieren bereits Rechnerprogramme, die iterativ mehrere Phasierungsvorschläge unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit liefern. Diese Methode läßt sich am besten auf Moleküle mit Atomen nicht zu unterschiedlicher Elektronenzahl anwenden. Der bei uns verwendete Programmsatz (FAME-MAGIC)<sup>[11]</sup> arbeitet für zentrosymmetrische Fälle weitgehend automatisch. Strukturen in azentrischen Raumgruppen verlangen einen höheren mathematischen Aufwand. Entsprechende Programme befinden sich in mehreren Laboratorien im fortgeschrittenen Testzustand.

Neben den angeführten beiden wesentlichen Methoden lassen sich Kristallstrukturen noch durch Ausnutzung anomaler Streueffekte, oder, bei Erhalt gleicher Raum-

gruppensymmetrie, durch isomorphen Austausch von Schweratomen lösen. Weiterhin werden „trial and error“-Methoden, d. h. Einpassung eines vorgegebenen Modells in die Elementarzellegeometrie, beschränkt angewendet.

#### 4. Strukturverfeinerung

Nach Ermittlung der Lage eines wesentlichen Molekülteils findet im zweiten Schritt durch wiederholte Fourier- oder Differenz-Fourier-Synthesen die komplette Rekonstruktion der Elementarzelle statt. Auch für diesen zeitraubenden Teilschritt einer Kristallstrukturanalyse existieren Vorschläge zur Automatisierung, die sich im Erprobungsstadium befinden<sup>(12)</sup>. Sehr erfolgversprechend scheint eine Methode zur Verfeinerung der Besetzungsfaktoren aller Atome nach einer Gleichung 3. Grades (Phasenverfeinerung) zu sein. Dabei werden auch Atome erfaßt, die eventuell falsche Positionen einnehmen. Auch dieses Verfahren, welches sowohl im reziproken als auch im reellen<sup>(13)</sup> Raum anwendbar ist, läßt sich automatisieren.

Als letzter, wohl rechenzeitintensivster Schritt wird die genaue Anpassung der gefundenen atomaren Lage- und Schwingungsparameter unter geringfügiger Variierung an die Meßdaten nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt<sup>(8)</sup>. Das anschließende Berechnen von inter- und intraatomaren Abständen und Ebenen oder auch das in einigen Beispielen gezeigte Zeichnen erfordert vergleichsweise geringe Rechenzeiten.

Das bei uns zur Strukturlösung angewendete Programmsystem ist auf die Betriebsweise des vorhandenen Rechners zugeschnitten. Sämtliche benötigten Programme sind auf einer Platteneinheit gespeichert und jederzeit individuell von jedem Fernschreiber aus aufrufbar. Steuerparameter werden ebenfalls vom Fernschreiber aus eingegeben, wäh-

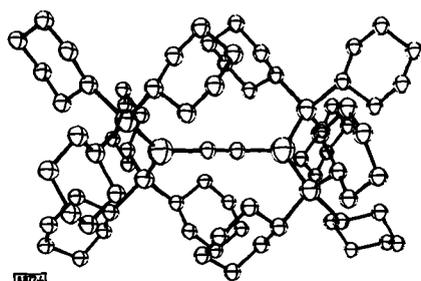


Abb. 4. Kristallstruktur eines Stickstoff-Adduktes an Bis(tricyclohexylphosphan)nickel(0), stereoskopische Wiedergabe.

rend sämtliche andere Informationen auf Mini-Magnetband oder Platte gespeichert sind und davon aufgerufen werden. – Systeme für andere Rechnertypen arbeiten ähnlich; Aufruf und Steuerung von Programmen erfolgen lediglich durch Lochkarteneingabe<sup>(14)(9)</sup>.

[\*] Das in [14a] beschriebene System, welches sämtliche benötigten Programme enthält, steht allen Interessenten zum Gebrauch beim Deutschen Rechenzentrum Darmstadt zur Verfügung. Eine erweiterte Version ist im Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Abteilung für Röntgen-Strukturforschung, München, in Gebrauch.

#### 5. Beispiele

Wie leistungsfähig bereits die gegenwärtig im Routinebetrieb angewendeten Methoden sind, sei an einigen typischen Beispielen gezeigt.

Zur Anfertigung sämtlicher im folgenden dargestellten Zeichnungen auf einem x-y-Plotter diente eine lokal modifizierte Version des Programms ORTEP<sup>(15)</sup>.

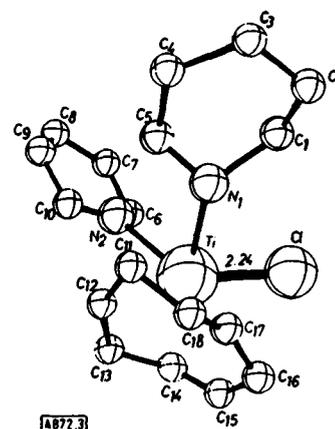
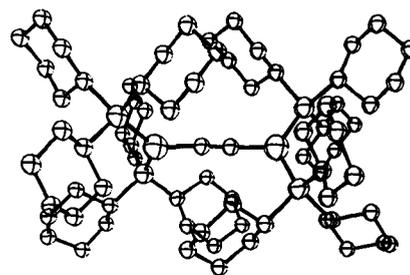


Abb. 3. Kristallstruktur eines Pyridin-Adduktes an Cyclooctatetraen-chlorotitan.

Abbildung 3 zeigt die geometrische Anordnung eines Pyridin-Adduktes an Cyclooctatetraen-chlorotitan. Diese Struktur konnte in ihren wesentlichen Details mit direkten Methoden gelöst werden, obwohl sich die Cyclooctatetraeneinheit, wie von anderen Beispielen bekannt, ungeordnet am Übergangsmetall befindet<sup>(16)</sup> und die Pyridinringe nur statistisch die beiden ersichtlichen Positionen besetzt.

Ein weiteres Beispiel zeigt die gegenwärtigen Grenzen der aufgeführten Methoden bezüglich der Molekülgröße. Die



stereoskopisch gezeichnete Abbildung 4 gibt die Struktur eines Stickstoff-Adduktes an Bis(tricyclohexylphosphan)nickel(0) – eines Moleküls mit 80 Atomen – wieder<sup>(17)</sup>.

Hierbei wurden 5977 Reflexe vermessen, Zelldaten:  $P2_1/n$ ,  $a = 21.83$ ,  $b = 16.54$ ,  $c = 21.24 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.7^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{röntg.}) = 1.12$ ,  $d(\text{pykn.}) = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Lage der Schweratome wurde mit direkten Methoden bestimmt; anschließend wurden durch zehn Cyclen Phasenverfeinerung im direkten Raum die Positionen sämtlicher C- und N-Atome ermittelt. Die darauf folgende Verfeinerung der Molekül-

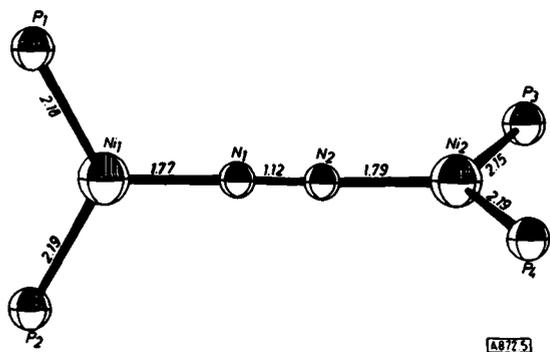


Abb. 5. Gruppierung  $P_2Ni-N\equiv N-NiP_2$  des in Abb. 4 gezeigten Stickstoff-Adduktes an Bis(tricyclohexylphosphan)nickel(0).

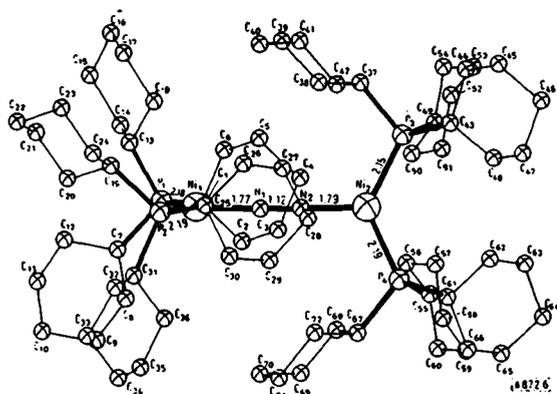


Abb. 6. Kristallstruktur eines Stickstoff-Adduktes an Bis(tricyclohexylphosphan)nickel(0): Einschluß des Stickstoffs durch Cyclohexan-Ringe.

parameter mußte in zahlreiche Teilschritte aufgelöst werden, da die Problemstellung die Rechnerkapazität bei weitem überschritt. Trotz dieser Maßnahmen ergaben sich Rechenzeiten für die anisotrope Verfeinerung der Schwingungsparameter, die es angezeigt erscheinen ließen, die

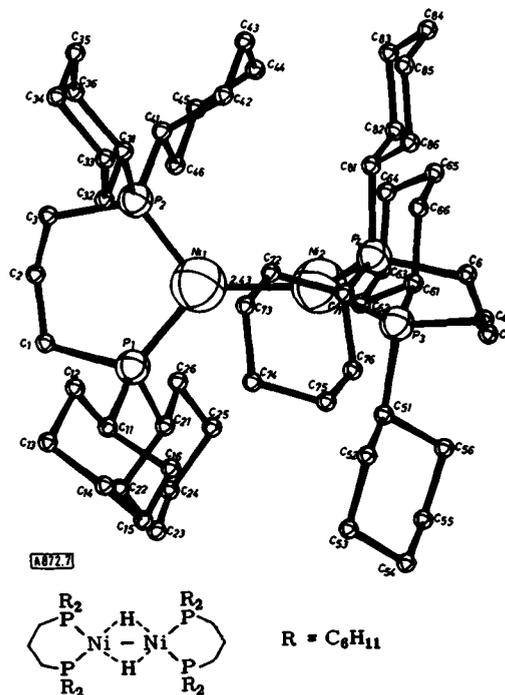


Abb. 7. Kristallstruktur von Di- $\mu$ -hydrido-bis[1,3-trimethylenbis(dicyclohexylphosphan)nickel] ( $Ni-Ni$ ), darunter die Formel.

durch einen dihedralen Winkel der P—Ni—P-Ebenen von  $96.7^\circ$  bedingt (vgl. auch Abb. 4).

Eine analoge Verdrillung ( $116.7^\circ$ ) gegenüberstehender P—Ni—P-Anordnungen konnten wir auch im Di- $\mu$ -hydrido-bis[1,3-trimethylenbis(dicyclohexylphosphan)nickel] ( $Ni-Ni$ ) beobachten (Abb. 7)<sup>(18)</sup>. Der Bindungsabstand des komplexierten Stickstoffs ist gegenüber dem in der freien Form geringfügig ( $0.01 \text{ \AA}$ ) aufgeweitet.

Eine weitere Form der Darstellungsmöglichkeiten molekularer Parameter mit dem Zeichenprogramm ORTEP zeigt Abbildung 8. Hier wird die Elementarzelle des Bis( $\pi$ -

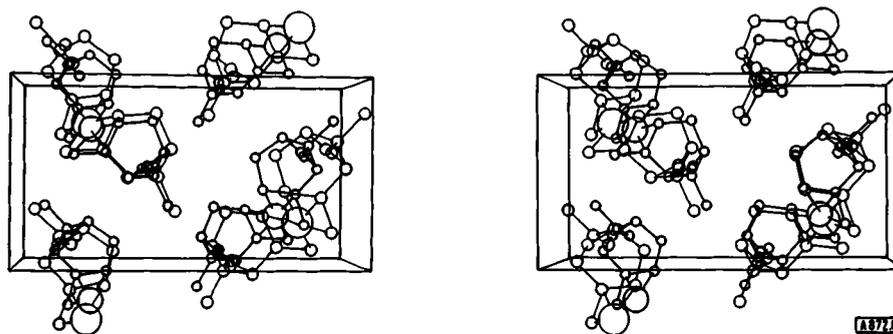


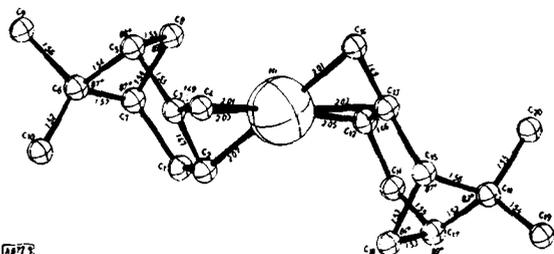
Abb. 8. Elementarzelle von Bis( $\pi$ -pinenyl)nickel, stereoskopische Wiedergabe. Horizontal ist die a-Achse wiedergegeben; vertikal die b-Achse.

Verfeinerung bei einem Übereinstimmungswert von  $R=11\%$  abzubrechen. Abbildung 5 zeigt die Geometrie des wesentlichen Abschnittes der Gruppierung  $P_2Ni-N\equiv N-NiP_2$ .

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist, beruht die effektive Stabilität dieser Verbindung im wesentlichen darauf, daß der molekulare Stickstoff durch einige Cyclohexan-Ringe eingeschlossen ist. Deren sterische Anordnung ist wiederum

pinenyl)nickels<sup>(19)</sup>, dessen Struktur in den Abbildungen 9 und 10 gezeigt wird, stereoskopisch wiedergegeben. Als Symmetrieelement wird eine zweizählige Schraubenachse parallel zur c-Achse deutlich.

Am letzten Beispiel – der Strukturanalyse einer Verbindung, welche durch Verdrängung einer Carbonylgruppe im  $Ni(CO)_4$  durch das Ylid Tricyclohexyläthylidenphosphoran erhalten wurde – sei Zeit- und Kostenaufwand für eine



A8773

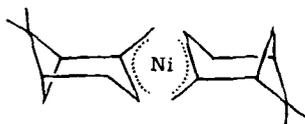
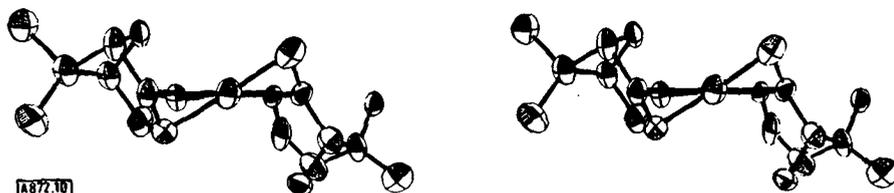
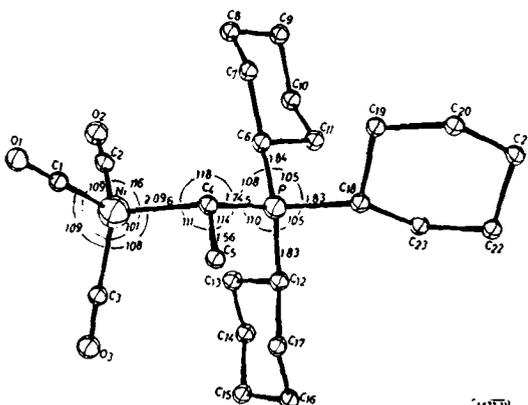


Abb. 9. Kristallstruktur von Bis( $\pi$ -pinenyl)nickel, darunter die Formel.



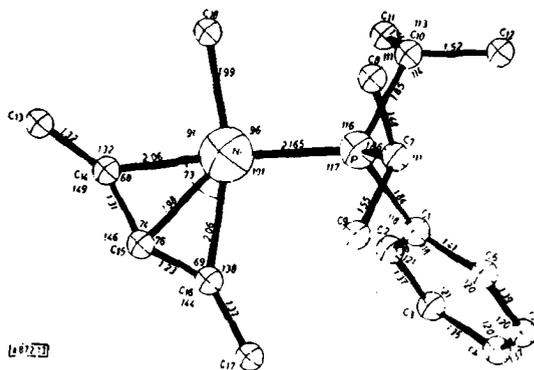
A8773.10

Abb. 10. Kristallstruktur von Bis( $\pi$ -pinenyl)nickel, stereoskopische Wiedergabe der thermischen Schwingungs-ellipsoide.



A8773.11

Abb. 11. Kristallstruktur der Verbindung  $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ .



A8773.12

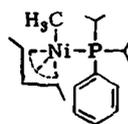
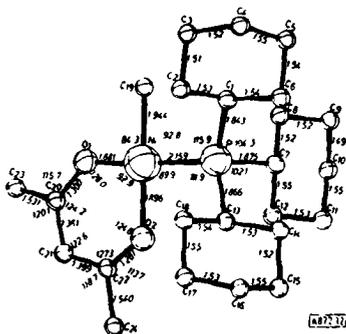


Abb. 13. Kristallstruktur von Methyl-diisopropylphenylphosphan- $\pi$ -pentenylnickel, darunter die Formel.



A8773.13

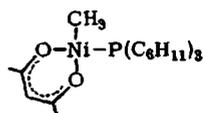


Abb. 12. Kristallstruktur von 2,4-Pentandionato-methyl-tricyclohexylphosphannickel(II), darunter die Formel.

dreidimensionale Strukturanalyse diskutiert. Die Struktur ist in Abbildung 11 wiedergegeben<sup>[20]</sup>.

Interessant ist die Ausbildung einer  $\sigma$ -Ni—C-Bindung zwischen dem  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff (C4) des gebundenen Ylids und dem Übergangsmetall. Diese Bindung ist merklich länger als mehrere analoge  $\sigma$ -Ni—C-Bindungen<sup>[17, 21]</sup> in kürzlich untersuchten Verbindungen (Abb. 12 und 13). Der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand ist relativ kurz, aber länger als in freien Yliden<sup>[22]</sup>, und ähnelt dem P—C-Abstand in Phosphonium-Verbindungen<sup>[23]</sup>.

Nach den gegenwärtigen Erfahrungen läßt sich eine dreidimensionale Strukturanalyse derartig durchschnittlichen Schwierigkeitsgrades (etwa maximal 50 Atome pro Mole-

kül) mit einem gut eingearbeiteten Team in minimal vier Wochen durchführen, wobei aber beachtet werden muß, daß während der Analyse auftretende, nicht vorhersehbare Schwierigkeiten den Zeitbedarf beträchtlich erhöhen können, so daß der Durchschnittswert bei zwei bis drei Monaten liegen dürfte. Selbstverständlich setzt diese gegebene Minimalzeit jederzeitigen Zugang zu einem Großrechner sowie Automatisierung der Datenerfassung voraus. Es wird dabei etwa je eine Woche für Voruntersuchung des Kristalls, Datensammlung, Strukturfindung und Verfeinerung ( $\pm 0.01 \text{ \AA}$ ) angenommen.

Die Kosten einer derart durchgeführten Analyse sind in hohem Maße von den Aufwendungen für Rechen- und Arbeitszeit abhängig. Je nach Problemstellung dürften sie

sich zwischen 20000 und 200000 DM bewegen. Es ist daher immer noch angezeigt, die routinemäßige Röntgen-Strukturanalyse nur in Fällen anzuwenden, bei denen andere, weniger aufwendige Analysemethoden keine schlüssigen Aussagen zulassen.

Meinen Mitarbeitern Dr. B. L. Barnett, B. Boleslawsky, K. H. Claus, M. Eckhardt und Dr. Y.-H. Tsay danke ich für ihre begeisterte Unterstützung.

Eingegangen am 18. November 1971 [A 872]

- [1] W. Hoppe, *Angew. Chem.* 77, 484 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 508 (1965); W. R. Busing u. H. A. Levy, ORNL-4054 (1967); S. C. Abrahams, *Chem. Engng. News* 41, Nr. 22, S. 108 (1963); U. W. Arndt u. B. T. M. Willis: *Single Crystal Diffractometry*. Cambridge University Press, London 1966.
- [2] E. Ziegler, D. Henneberg u. G. Schomburg, *Angew. Chem.* 84, 371 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 5 (1972).
- [3] E. A. Mayer, *Z. Anal. Chem.* 205, 153 (1964).
- [4] C. Krüger u. A. Wilson, Fall Joint Computer Symposium, Las Vegas 1969.
- [5] G. H. Stout u. L. H. Jensen: *X-Ray Structure Determination*. Macmillan, London 1968; M. J. Buerger: *Crystal-Structure Analysis*. Wiley, New York 1960.
- [6] Genaue Beschreibung siehe W. Hoppe im AED Handbuch (Fa. Siemens, Berlin 1966, S. 10).
- [7] C. Krüger, Programm DIKAP, unveröffentlicht.
- [8] Eine Zusammenfassung der gegenwärtig benutzten empirischen wie auch analytischen Methoden zur Datenreduktion findet sich in F. R. Ahmed: *Crystallographic Computing*. Munksgaard, Copenhagen 1970.
- [9] W. Hoppe, *Angew. Chem.* 78, 289 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 267 (1966); R. Huber, *Acta Cryst.* 19, 353 (1965); D. van der Helm, *ibid.* A 25, S63 (1969).
- [10] D. Sayre, *Acta Cryst.* 5, 60 (1952); D. Harker u. I. S. Kasper, *ibid.* 1, 70 (1948); H. Hauptmann u. J. Karle: *Solution of the Phase Problem*.

Monograph No. 3, Polycrystal Book Service; *Acta Cryst.* 3, 181 (1950); J. Karle in R. Brill u. R. Mason: *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*. Wiley, New York 1964; J. Karle u. I. Karle, *Acta Cryst.* 21, 849 (1966); M. M. Woolfson: *Direct Methods in Crystallography*. Oxford University Press, London 1961; W. Hoppe, J. Gaßmann, K. Zechmeister u. a. in [8].

- [11] R. B. K. Dewar, Dissertation, University of Chicago 1968.
- [12] J. S. Rollet, *Acta Cryst. A* 21, A240 (1967); H. Koyama u. K. Okada, *ibid.* A 25, S129 (1969); H. Koyama u. K. Okada, *J. Chem. Soc. B* 1969, 940.
- [13] W. Hoppe u. J. Gaßmann, *Acta Cryst. B* 24, 97 (1968); Y.-H. Tsay, Dissertation, Georgetown University, Washington D. C. 1970.
- [14] a) M. J. Stewart et al., X-RAY-67 Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Centre, University of Maryland, Maryland 20742 (USA), Tech. Report 67-58; b) F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy u. C. P. Huber: NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 Systems. National Research Council of Canada, Ottawa 7, 1970.
- [15] C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA), ORNL-3794.
- [16] H. Dietrich u. M. Soltwisch, *Angew. Chem.* 81, 785 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 765 (1969); C. Krüger, unveröffentlicht; M. J. Bennett, F. A. Cotton u. J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 903 (1968).
- [17] P. W. Jolly u. K. Jonas, *Angew. Chem.* 80, 705 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 731 (1968); P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, *J. Organometal. Chem.* 33, 109 (1971).
- [18] K. Jonas u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 82, 295 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 312 (1970); B. L. Barnett, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, unveröffentlicht.
- [19] C. Krüger, unveröffentlicht.
- [20] G. Wilke et al., unveröffentlicht; F. Heydenreich, Dissertation, Universität Bochum 1971; K. F. Zinkgräf, Dissertation, Universität Heidelberg 1968; B. L. Barnett u. C. Krüger, unveröffentlicht.
- [21] H. Bönemann, H. Schenkluhn u. G. Wilke, unveröffentlicht.
- [22] J. C. J. Bart, *Angew. Chem.* 80, 697 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 730 (1968); *J. Chem. Soc. B* 1969, 350.
- [23] J. J. Daly in J. D. Dunitz u. J. A. Ibers: *Perspectives in Structural Chemistry*. Wiley, New York 1970, Bd. 3, S. 194.

## Rechnereinsatz für MO-Theorie und chemische Kinetik

Von Günther von Büнау<sup>[\*]</sup>

### 1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die schnelle Entwicklung der elektronischen Rechenanlagen dazu geführt, daß die Methoden und Erkenntnisse der theoretischen Chemie in zunehmendem Maße auch auf die Probleme der praktisch arbeitenden Chemiker angewendet werden können. Immer wenn zu vermuten ist, daß sich die vom Chemiker beobachteten Phänomene auf Moleküleigenschaften zurückführen lassen, taucht die Frage nach der Möglichkeit einer Berechnung auf, die quantitative Aussagen über Struktur, Stabilität und Reaktivität des Moleküls liefern soll. Heute zweifelt wohl niemand mehr daran, daß eine solche Berechnung auf die quantenmechanische Molekültheorie,

d.h. letztlich auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung, zurückgehen muß; den meisten ist jedoch nicht klar, wie verhältnismäßig einfach es ist, eigene quantenchemische Rechnungen mit vorhandenen Programmen und elektronischen Rechenmaschinen selbst durchzuführen. Die FORTRAN-Texte einiger Standard-Programme (z. B. Hückel-<sup>[1]</sup> und CNDO-Programm<sup>[2]</sup>) sind bereits in Büchern abgedruckt. Viele andere wichtige Programme der theoretischen Chemie können jederzeit vom Quantum Chemistry Program Exchange Project (QCPE) der University of Indiana (Chemistry Department, Bloomington, Indiana 47401, USA) angefordert und erhalten werden. (In Deutschland werden die QCPE-Programme vom Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt verteilt.) Darüber hinaus haben die meisten Rechenzentren eigene Programm-bibliotheken, die bereits QCPE- und andere Programme der theoretischen Chemie enthalten. Zu allen gut ausgetesteten Programmen existieren ausführliche Beschrei-

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. von Büнау  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Abt. Strahlenchemie  
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36